

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI
(c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.

010700741 **Image available**

WPI Acc No: 1996-197696/199620

XRAM Acc No: C96-062471

XRXPX Acc No: N96-165957

Moisture prevention type transparent electrode substrate for LCD element, EL cell - has transparent nitride object layer and oxide layer which are set between pair of transparent substrates

Patent Assignee: MITSUI TOATSU CHEM INC (MITK)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 8068990	A	19960312	JP 94203138	A	19940829	199620 B

Priority Applications (No Type Date): JP 94203138 A 19940829

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 8068990	A	11	G02F-001/1333	

Abstract (Basic): JP 8068990 A

The electrode substrate includes a pair of transparent substrates (1) between which a transparent nitride object layer (2) and an oxide layer (3) are set up. The transparent substrates comprise polyether sulphone. A set of macromolecular layers such as polyvinyl alcohol (PVA), are layered on the multilayer structure.

ADVANTAGE - Improves damp proof nature. Excels in weather resistance, chemical resistance and wear resistance characteristics.

Dwg.1/4

Title Terms: MOIST; PREVENT; TYPE; TRANSPARENT; ELECTRODE; SUBSTRATE; LCD; ELEMENT; ELECTROLUMINESCENT; CELL; TRANSPARENT; NITRIDE; OBJECT; LAYER; OXIDE; LAYER; SET; PAIR; TRANSPARENT; SUBSTRATE

Index Terms/Additional Words: MICROPROCESSOR

Derwent Class: A85; L03; P81; U14

International Patent Class (Main): G02F-001/1333

International Patent Class (Additional): G02F-001/1343

File Segment: CPI; EPI; EngPI

05113490 **Image available**

GAS BARRIER TYPE LOW MOISTURE PERMEABLE INSULATING
TRANSPARENT SUBSTRATE FOR ELECTRODE AND ITS USE

PUB. NO.: 08-068990 [JP 8068990 A]

PUBLISHED: March 12, 1996 (19960312)

INVENTOR(s): KIKKAI MASAAKI
NARIMATSU OSAMU
HOSOKAWA YOICHI
KOYAMA MASATO
MOMO HISAHIRO
HARADA YUICHIRO

APPLICANT(s): MITSUI TOATSU CHEM INC [000312] (A Japanese Company or
Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.: 06-203138 [JP 94203138]

FILED: August 29, 1994 (19940829)

INTL CLASS: [6] G02F-001/1333; G02F-001/1343

JAPIO CLASS: 29.2 (PRECISION INSTRUMENTS -- Optical Equipment); 14.2
(ORGANIC CHEMISTRY -- High Polymer Molecular Compounds)

JAPIO KEYWORD: R011 (LIQUID CRYSTALS); R042 (CHEMISTRY -- Hydrophilic
Plastics); R119 (CHEMISTRY -- Heat Resistant Resins); R124
(CHEMISTRY -- Epoxy Resins); R125 (CHEMISTRY -- Polycarbonate
Resins)

ABSTRACT

PURPOSE: To obtain a substrate having excellent moisture resistance and extremely excellent
gas barrier property for a wide moisture range by forming a nitride transparent thin film and an
oxide transparent thin film on a transparent substrate.

CONSTITUTION: At least one layer of nitride transparent thin film 2 and at least one layer of
oxide transparent thin film 3 are laminated on at least one surface of a transparent substrate 1.
The transparent substrate 1 is a film such as polyester, which is transparent and has flexibility. As
for the nitride to constitute the transparent thin film 2, silicon nitride or the like is used. The
transparent thin film 2 consists of a single layer or laminated body of transparent thin films
comprising at least one of nitrides, oxide nitrides and hydrogen nitrides. The transparent thin
film 3 consists of a single layer or laminated body of oxides such as indium oxide. Since oxides
or nitrides have a function to firmly fix a polyvinylalcohol resin, these layers give an effect to
increase the barrier property against air and steam.

特開平8-68990

(43)公開日 平成8年(1996)3月12日

(51) Int. Cl. 6

G02F 1/1333

1/1343

識別記号

500

F I

(21)出願番号 特願平6-203138

(22)出願日 平成6年(1994)8月29日

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全11頁)

(71)出願人 000003126

三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 吉開 正彰

愛知県名古屋市南区丹後通2丁目1番地

三井東圧化学株式会社内

(72)発明者 成松 治

愛知県名古屋市南区丹後通2丁目1番地

三井東圧化学株式会社内

(72)発明者 細川 羊一

愛知県名古屋市南区丹後通2丁目1番地

三井東圧化学株式会社内

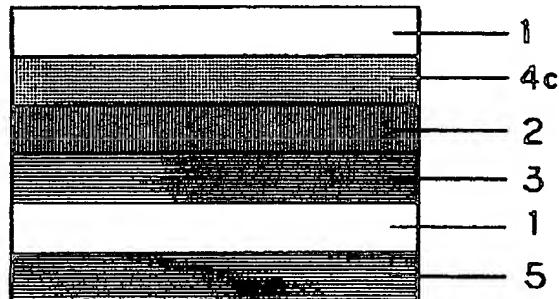
最終頁に続く

(54)【発明の名称】ガスバリヤー性低透湿性絶縁性透明電極用基板およびその用途

(57)【要約】

【構成】ポリエーテルスルфонやポリアリレートの透明基板に窒化物の透明薄膜と酸化物の透明薄膜を積層した透明電極用基板。適宜この積層体上にポリビニルアルコール等の高分子層を積層する。

【効果】水蒸気や酸素を避けなければならない液晶表示素子への応用に適した、ガスバリヤー性低透湿性絶縁性透明電極用基板およびEL素子用防湿フィルムが提供される。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 透明基板の少なくとも一の面上に少なくとも一層の窒化物からなる透明薄膜および少なくとも一層の酸化物からなる透明薄膜を積層することを特徴とするガスバリヤー性低透湿性絶縁性透明電極用基板。

【請求項 2】 前記窒化物からなる透明薄膜が、窒化珪素、窒化インジウム、窒化ガリウム、窒化アルミニウム、窒化錫、窒化硼素、窒化クロム、のうち少なくとも1種からなる単層又は多層の透明薄膜であることを特徴とする請求項 1 のガスバリヤー性低透湿性絶縁性透明電極用基板。 10

【請求項 3】 前記窒化物からなる透明薄膜が、一部酸化されている材料から構成されることを特徴とする請求項 1 または 2 のガスバリヤー性低透湿性絶縁性透明電極用基板。

【請求項 4】 前記窒化物からなる透明薄膜が、一部水素化されている材料から構成されることを特徴とする請求項 1 または 2 のガスバリヤー性低透湿性絶縁性透明電極用基板。

【請求項 5】 前記酸化物からなる透明薄膜が、酸化インジウム、酸化インジウム・スズ (ITO)、酸化スズ、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化タンタル、酸化ニオブ、酸化セレンのうち少なくとも1種からなる単層又は多層の透明薄膜であることを特徴とする請求項 1 のガスバリヤー性低透湿性絶縁性透明電極用基板。 20

【請求項 6】 前記透明基板上及び/または前記透明薄膜上に透明高分子層が積層されてなることを特徴とする請求項 1 のガスバリヤー性低透湿性絶縁性透明電極用基板。

【請求項 7】 前記透明電極用基板の透明薄膜上に透明高分子層が積層され、さらに、前記透明薄膜、前記透明基板が逐次積層されてなることを特徴とする請求項 1 のガスバリヤー性低透湿性絶縁性透明電極用基板。

【請求項 8】 前記透明電極用基板の少なくとも一の面上に硬化型樹脂及び/または熱可塑性樹脂が積層されてなることを特徴とする請求項 7 のガスバリヤー性低透湿性絶縁性透明電極用基板。

【請求項 9】 前記透明高分子層が耐透気性樹脂、アンカーコート剤、硬化型樹脂、熱可塑性樹脂のうち少なくとも1種からなることを特徴とする請求項 6 または 7 のガスバリヤー性低透湿性絶縁性透明電極用基板。 40

【請求項 10】 前記耐透気性樹脂がセルロース成分、ポリアミド系樹脂成分、ビニルアルコール成分、ハロゲン化ビニリデン成分、アクリロニトリル成分、アモルファスポリエステル成分の内、少なくとも1成分を 60 モル%以上含有する重合体または混合物であることを特徴とする請求項 9 のガスバリヤー性低透湿性絶縁性透明電極用基板。

【請求項 11】 前記アンカーコート剤がポリウレタ

50

ン、ポリアミド、ポリエチレンイミン、アモルファスポリエステル、親水性ポリエステル、イオン高分子錯体、アルキルチタネット樹脂、よりなる群から選ばれた1種、それらの共重合体または混合物からなるアンカーコート剤であることを特徴とする請求項 9 のガスバリヤー性低透湿性絶縁性透明電極用基板。

【請求項 12】 前硬化型樹脂がウレタン樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、アクリル酸エステル樹脂、フェノキシエーテル系架橋樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、シリコーン樹脂、キシレン樹脂、グアナミン樹脂、ジアリルフタレート樹脂、ビニルエステル樹脂、ポリイミド、マレイン酸樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂よりなる群から選ばれた少なくとも1種、それらの共重合体または混合物からなることを特徴とする請求項 9 のガスバリヤー性低透湿性絶縁性透明電極用基板。

【請求項 13】 前記熱可塑性樹脂がポリプロピレン、ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合体などのポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド、アイオノマー、エチレン-酢ビ共重合体、アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステルなどのアクリル樹脂、ポリビニルアセタール、フェノール、変性エポキシ樹脂、酢酸ビニル樹脂、シリコーン RTV、ポリマーAロイ型ポリイミド、これらの共重合体または混合物からなることを特徴とする請求項 9 のガスバリヤー性低透湿性絶縁性透明電極用基板。

【請求項 14】 請求項 1 のガスバリヤー性低透湿性絶縁性透明電極用基板の少なくとも一の面に透明導電性薄膜を形成したことを特徴とするガスバリヤー性低透湿性透明導電性電極基板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はガスバリヤー性低透湿性絶縁性透明電極用基板およびこれを用いてなるガスバリヤー性低透湿性透明導電性電極基板に関する。詳しくは本発明は、高分子フィルムを基材とした防湿性、ガスバリヤー性に優れた絶縁性透明電極用基板およびこれを用いてなるガスバリヤー性低透湿性透明導電性電極基板に関する。さらに詳しくは本発明は、可視領域における透明性を有し、かつ酸素および水蒸気等の気体の透過率が小さく、かつ、優れた耐候性、耐薬品性ならびに耐摩耗性を有する透明電極用基板に関するものであって、水蒸気や酸素、その他有害な気体を避けなければならない液晶表示素子やエレクトロルミネッセンス（電界発光素子、以下 EJ 素子と言う）素子等への応用に適した、ガスバリヤー性低透湿性絶縁性透明電極用基板およびこれを用いてなるガスバリヤー性低透湿性透明導電性電極基板である。

【0002】

【従来の技術】 従来より、液晶表示透明導電体の基材と

してはガラスが用いられてきたが、近年になり、1) 軽量化、2) 薄膜化、3) 大面積化、4) 耐破損性、5) 優れた加工性、6) 形状の多様化と言う観点から透明導電性フィルムを電極に用いることが提案されている。しかしながら、導電性フィルムを使用した場合、フィルムを透過する水蒸気や酸素が液晶素子の性能劣化を招くことがわかつてき。このような問題を解決するために、フィルム基材に気体に対するバリヤー性を付与する必要があった。

【0003】例えば、特開昭59-204545号には高分子フィルムに酸化物層を設け、これら高分子層の少なくとも片面上に酸化インジウムを主成分とする被膜を形成した透明導電性フィルムが開示されている。しかし、これら酸化物被膜は薄膜にクラックが入りやすい等の欠点のため、水蒸気バリヤー性が不完全である。アルミニウム等の金属の蒸着を行なうと、水蒸気バリヤー性は発揮されるものの、透明性が著しく損なわれるため、透明電極基板には使用できない。

【0004】また、特開昭63-205094号には高分子フィルムに窒化アルミニウム薄膜を設け、これら高分子層の少なくとも一の面上に透明導電性薄膜を形成した透明導電性フィルムが開示されている。しかし、この窒化アルミニウム薄膜は単層であり、ガスバリヤー性が不十分であり、また傷が入りやすく、窒化アルミニウム薄膜を設けた透明導電性フィルムを液晶表示素子や分散型EL素子等への加工時、窒化アルミニウム薄膜に傷がつき、透明導電性フィルムの水蒸気バリヤー性、ガスバリヤー性の低下が見られた。また、窒化アルミニウムは水にあうと常温で、徐々に分解してアンモニアを発生したり、酸にあうとアンモニアを発生して分解するなど問題をもち、液晶表示素子へ応用した場合、導電膜のエッチング液が酸性であるので、導電膜エッチング後のガスバリヤー性の低下なども問題であった。

【0005】また、特開昭60-190342号には高分子フィルムにポリビニルアルコール、エチレン・ビニルアルコール共重合体、三フッ化モノクロロエチレンまたは透明金属酸化物を積層したものが提案されている。また特開昭63-71829号にはアンカーコート剤を設けた高分子フィルムにアクリロニトリル成分を50モル%以上含有する重合体等の透気性樹脂またはエポキシ樹脂等の架橋性樹脂硬化物を積層したガスバリヤー性フィルムを提案されているが、これら有機物層のみを高ガスバリヤー層に使用したガスバリヤー性フィルムは、高温度下では、空気バリヤー性が急激に低下する。すなわち、純酸素状態での酸素透過率は高レベルを保持できるが、水蒸気と酸素が混合された状態での酸素透過率は著しく低下する。

【0006】またInおよびSnからなる金属の酸化物層を高分子フィルムで挟んだEL素子用の防湿フィルムの改良として特開平2-265738号にはInおよび

Snからなる金属酸化物の電気絶縁性を増すためにフッ素を金属酸化物層に混入するという提案をしているが、金属酸化物層の電気絶縁性を増すためにフッ素量を制御しなければならず、フッ素量が多過ぎると基板とフッ素を含む金属酸化物層との密着性が悪くなり、ガスバリヤー性が損なわれる恐れがある。

【0007】以上、金属酸化物の単独層を設ける場合、装置内にある微粒子、ベースフィルムの汚れや作成時の応力等で生じるピンホールを皆無にすることは難しく、金属酸化物の単独層だけでは充分なバリヤー層とはならない。

【0008】また有機物層は通常セルロース系やポリアクリロニトリル系、ポリ塩化ビニリデン系、ポリアミド系樹脂等であるが、分子間力が強く、官能基濃度が高いポリビニルアルコール系樹脂が好ましい。しかしながら、ポリビニルアルコール系樹脂は親水性であるため、多くの高分子フィルムへの直接接着には充分な接着強度が得られない場合が多く、また、高温度下では、水を吸収し、構造の緻密性が損なわれ、空気バリヤー性が急激に低下する。更に、ポリビニルアルコール系樹脂は導電膜のエッチング液である塩酸に侵されるため、ポリビニルアルコール系樹脂単独では液晶表示用透明電極用基板に用いることは出来ない。

【0009】上記の様に従来技術では、透明性を保つ場合には水蒸気バリヤー性、ガスバリヤー性が充分でなく、より高度の水蒸気バリヤー性、ガスバリヤー性を保持すると透明性が損なわれ、水蒸気バリヤー性とガスバリヤー性のうち少なくとも一つと透明性を保持すると耐久性が損なわれると言う難点がある。また現実、使用される状態に近い水蒸気と酸素が混合された環境では酸素透過率が高く、水蒸気の量により、酸素透過率が影響されると言う難点がある。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】すなわち、本発明の目的は、上記のような問題点のないガスバリヤー性と低透湿性に優れた絶縁性透明電極用基板およびこれを用いてなるガスバリヤー性低透湿性透明導電性電極基板を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らはかかる問題の解決に鋭意検討した結果、窒化物または酸化物の単独層では難しかったピンホールの減少を二つの層を積層することにより、すなわち、耐水蒸気透過性の有る窒化物と耐透気性のある酸化物を積層し、ピンホールの少ない、耐水蒸気透過性、耐透気性の透明薄膜を透明基板に積層させることにより、水蒸気量による酸素透過率への影響が少なく、ガスバリヤー性及び水蒸気バリヤー性も向上するを見出し、さらにそれに耐透気性のある樹脂層、硬化性樹脂および熱可塑性樹脂を積層することにより、そのフィルムが透明で、液晶表示素子やEL素子

等への加工時の物理的衝撃や擦りにも耐えられる耐久性があり、しかも水蒸気量により、酸素透過率が影響され難い、著しく優れた水蒸気バリヤー性、ガスバリヤー性及び絶縁性を示すことを見出し、本発明に到達した。

【0012】すなわち、本発明は透明基板の少なくとも一の面上に少なくとも一層の窒化物からなる透明薄膜および少なくとも一層の酸化物からなる透明薄膜を積層することを特徴とするガスバリヤー性低透湿性絶縁性透明電極用基板である。

【0013】本発明の好ましい態様として、窒化物からなる透明薄膜が、窒化珪素、窒化インジウム、窒化ガリウム、窒化アルミニウム、窒化錫、窒化硼素、窒化クロム、のうち少なくとも1種からなる単層又は多層の透明薄膜であることを特徴とする前記したガスバリヤー性低透湿性絶縁性透明電極用基板があり、窒化物からなる透明薄膜が、一部酸化されている材料から構成されることを特徴とするガスバリヤー性低透湿性絶縁性透明電極用基板であり、または、窒化物からなる透明薄膜が、一部水素化されている材料から構成されることを特徴とするガスバリヤー性低透湿性絶縁性透明電極用基板であり、または、酸化物からなる透明薄膜が、酸化インジウム、酸化インジウム・スズ(ITO)、酸化スズ、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化タンタル、酸化ニオブ、酸化セレンのうち少なくとも1種からなる単層又は多層の透明薄膜であることを特徴とするガスバリヤー性低透湿性絶縁性透明電極用基板であり、または、透明基板上及び/または透明薄膜上に透明高分子層が積層されてなることを特徴とするガスバリヤー性低透湿性絶縁性透明電極用基板であり、または、透明電極用基板の透明薄膜上に透明高分子層が積層され、さらに、透明薄膜、透明基板が逐次積層されてなることを特徴とするガスバリヤー性低透湿性絶縁性透明電極用基板であり、または、透明電極用基板の少なくとも一の面上に硬化型樹脂及び/または熱可塑性樹脂が積層されてなることを特徴とするガスバリヤー性低透湿性絶縁性透明電極用基板であり、または、透明高分子層が耐透気性樹脂、アンカーコート剤、硬化型樹脂、熱可塑性樹脂のうち少なくとも1種からなることを特徴とするガスバリヤー性低透湿性絶縁性透明電極用基板であり、または、耐透気性樹脂がセルロース成分、ポリアミド系樹脂成分、ビニルアルコール成分、ハロゲン化ビニリデン成分、アクリロニトリル成分、アモルファスポリエステル成分の内、少なくとも1成分を60モル%以上含有する重合体または混合物であることを特徴とするガスバリヤー性低透湿性絶縁性透明電極用基板であり、または、アンカーコート剤がポリウレタン、ポリアミド、ポリエチレンイミン、アモルファスポリエステル、親水性ポリエステル、イオン高分子錯体、アルキルチタネット樹脂、よりなる群から選ばれた1種、それらの共重合体または混合物からなるアンカーコート剤であ

10

20

30

40

50

ることを特徴とするガスバリヤー性低透湿性絶縁性透明電極用基板であり、または、硬化型樹脂がウレタン樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、アクリル酸エステル樹脂、フェノキシエーテル系架橋樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、シリコーン樹脂、キシレン樹脂、グアナミン樹脂、ジアリルフタレート樹脂、ビニルエステル樹脂、ポリイミド、マレイン酸樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂よりなる群から選ばれた少なくとも1種、それらの共重合体または混合物からなることを特徴とするガスバリヤー性低透湿性絶縁性透明電極用基板であり、または、熱可塑性樹脂がポリプロピレン、ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合体などのポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド、アイオノマー、エチレン-酢ビ共重合体、アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステルなどのアクリル樹脂、ポリビニールアセタール、フェノール、変性エポキシ樹脂、酢酸ビニル樹脂、シリコーンRTV、ポリマー-アロイ型ポリイミド、アモルファスポリエステル、これらの共重合体または混合物からなることを特徴とするガスバリヤー性低透湿性絶縁性透明電極用基板であり、前記ガスバリヤー性低透湿性絶縁性透明電極用基板の少なくとも一の面上に透明導電性薄膜を形成したことを特徴とするガスバリヤー性低透湿性透明導電性電極基板である。

【0014】すなわち、本発明は、上記の問題を解決するためになされたものであって、特に好ましい態様としては、窒化物層と酸化物層とが各々少なくとも一層積層されてなるガスバリヤー性低透湿性絶縁性透明電極用基板であり、さらに好ましくは、窒化物層/酸化物層/窒化物層または酸化物層/窒化物層/酸化物層等の多層からなる透明薄膜層を適宜、透明高分子フィルム基材の片面又は両面に少なくとも1層以上積層されてなるガスバリヤー性低透湿性絶縁性透明電極用基板であり、さらに該透明電極用基板の少なくとも片面、もしくは透明薄膜と高分子フィルムの間に、透明高分子層が積層され、特に該透明高分子層が、少なくともビニルアルコールまたは塩化ビニリデンまたはアクリロニトリルの少なくとも1成分を60%以上含む重合体またはそれら成分を含む共重合体からなる耐通気性層を含むガスバリヤー性透明電極フィルムであって、液晶表示素子、EL素子等に適用できる、ガスバリヤー性低透湿性絶縁性透明電極用基板である。

【0015】透明基板とは、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、セルロース、ポリアセテート、ポリ-4-メチルベンテン-1、ポリアクリロニトリル系樹脂、フェノキシ樹脂、ポリフェニレンオキサイド系樹脂、ポリバラバン酸、ポリスチレン等のフィルムであり、透明で、可とう性を有するフィルムであればよく、これらの例に限定されるものではない。

【0016】但し、液晶表示用に用いる場合は一軸延伸のP E Tや光学的等方性の観点から、P E S、ポリアリーレート、ポリカーボネート等の非晶性フィルムが好ましい。そして使用可能のフィルムのレタデーション値は30 nm以下、好ましくは15 nm以下のものである。

【0017】この様なこのようないわゆるフィルムを作製する方法としては押出成形法、キャスティング法、圧延法の従来法が適応できる。フィルムの厚みは通常10~1,000 μ m、好ましくは20~400 nm、さらに好ましくは50~300 nmの範囲のものである。

【0018】透明薄膜を構成する素材としての好ましい窒化物としては窒化ケイ素、窒化スズ、窒化アルミニウム、窒化インジウム、窒化ガリウム、窒化ホウ素、窒化クロム、などが例示される。光線透過率は通常50%以上、好ましくは70%以上、さらに好ましくは80%以上であるものであればいかなるものでもよい。この場合、窒化物の一部が酸化されていたり、水素化されていてもよい。

【0019】透明薄膜を構成する素材としての窒化物の一部が酸化されているものとしては、例えば、酸窒化アルミニウム、酸窒化インジウム、酸窒化ガリウム、酸窒化ケイ素、酸窒化スズ、酸窒化ホウ素、酸窒化クロム、酸窒化炭化ケイ素などの酸窒化物が挙げられる。これら酸窒化物の金属を除く成分中の窒素分は30原子%以上、さらに好ましくは50原子%以上である。

【0020】透明薄膜を構成する素材としての窒化物の一部が水素化されているものとしては、例えば、水素化窒化アルミニウム、水素化窒化インジウム、水素化窒化ガリウム、水素化窒化ケイ素、水素化窒化スズ、水素化窒化ホウ素、水素化窒化クロム、水素化窒化炭化ケイ素などの水素化窒化物が挙げられる。これら水素化窒化物の金属を除く成分中の窒素分は50原子%以上、さらに好ましくは80原子%以上である。

【0021】以上の様に窒化物からなる透明薄膜は、窒化物、酸窒化物、水素化窒化物、の中の少なくとも一種からなる透明薄膜の単層体または積層体からなる。該窒化物からなる透明薄膜の厚さは、通常0.3 nm~500 nmであり、好ましくは1 nm~100 nmであり、さらに好ましくは5 nm~50 nm、より好ましくは10 nm~30 nmである。

【0022】透明薄膜を構成する素材としての好ましい酸化物として、酸化インジウム、酸化インジウム・スズ(I T O)、酸化スズ、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化タンタル、酸化ニオブ、酸化セレン等の少なくとも一種からなる酸化物の単層体または積層体が例示されるが、光線透過率は通常50%以上、好ましくは70%以上、さらに好ましくは80%以上であるものであればいかなるものでもよい。該酸化物からなる透明薄膜の厚さは、通常0.3 nm~500 nmであり、好ましくは1 nm~1

0 nmであり、さらに好ましくは5 nm~50 nm、より好ましくは10 nm~30 nmである。

【0023】酸化物または窒化物はポリビニルアルコール系樹脂を強固に付着させるので、これらの積層は空気や水蒸気バリヤー性をより高める効果がある。さらに、同じ厚みであれば、両面に透明薄膜を設ける方がより好ましい。すなわち、400 nmの層を片面に設けるよりも、200 nmの層を両面に設ける方がより好ましい。必要ならば、窒化物層として異種の窒化物層を積層したり、酸化物層として異種の酸化物層を積層したりしても良い。

【0024】たとえば、水や酸に弱い窒化アルミニウムを使用する場合は耐水性、耐酸性の酸化珪素や窒化珪素を積層すれば、耐水性、耐酸性の積層体が得られる。

【0025】窒化物層や酸化物層の具体的な形成方法を例示するならば、真空蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法、分子線エピタキシー法(M B E)、C V D法、M O C V D法、プラズマC V D法等の方法が挙げられ、透明基板の耐熱温度等に応じて適宜選択することが出来る。また、反応性物理蒸着法で窒化物を設ける場合、使用するガスは窒素成分供与として、窒素、アンモニア等窒素成分を含むものなら何れでも使用可能である。また酸窒化物、水素化窒化物においては、これら窒素供与成分に加えて、酸素、水素、酸素成分を供与できるもの、例えば水、および水素成分を供与できるもの、例えば水、メタンを混合して供給してもよいし、別々に系内に供給しても良い。言うまでもないが、非反応系の場合でも前記の成分供与体を系内に導入して、薄膜の成分を補充しても良い。

【0026】透明高分子層の硬化型樹脂はウレタン樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、アクリル酸エステル樹脂、フェノキシエーテル系架橋樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、シリコーン樹脂、フェノール樹脂、シリコーン樹脂、キシレン樹脂、グアナミン樹脂、ジアリルフタレート樹脂、ビニルエステル樹脂、ポリイミド、マレイン酸樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂よりなる群から選ばれた少なくとも1種又はそれらの共重合体又は混合物が好ましい。

【0027】さらに、UV硬化型樹脂、電子線硬化型樹脂及び熱硬化型樹脂を例示する。UV硬化型樹脂としては、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート、多官能性アクリレート、ポリエーテルアクリレート、シリコンアクリレート、ポリブタジエンアクリレート、不飽和ポリエステル/スチレン、ポリエン/チオール、ポリスチリルメタクリレート、UV硬化ラッカー及びこれらの共重合体や混合物が好ましく用いられる。

【0028】電子線硬化型樹脂としては、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート、多官能性アクリレート、ポリエーテルアクリレ

ート、シリコンアクリレート、ポリブタジエンアクリレート、不飽和ポリエステル／スチレン、ポリエン／チオール、ポリスチリルメタクリレート、UV硬化ラッカー及びこれらの共重合体や混合物が好ましく用いられる。

【0029】熱硬化型樹脂としては、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、グアナミン樹脂、ジアリルタレート樹脂、ポリウレタン、ビニルエステル樹脂、不飽和ポリエステル、ポリイミド、メラミン樹脂、マレイン酸樹脂、ユリヤ樹脂、アクリル樹脂、珪素樹脂、アルキッド樹脂及びこれらの共重合体や混合物が好ましく用いられる。

【0030】透明高分子層の熱可塑性樹脂としては、ポリプロピレン、ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合体などのポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド、アイオノマー、ポリ酢酸ビニル、エチレン酢ビ共重合体、アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステルなどのアクリル樹脂、ポリビニールアセタール、フェノール、変性エポキシ樹脂、アモルファスポリエステルおよびこれらの共重合体や混合物が好ましい。言うまでもないが、熱硬化型樹脂とUV硬化型樹脂との混合物を硬化樹脂として用いたり、異種型の樹脂を混合しても使用できる。

【0031】透明高分子層の耐透気性樹脂としては、アクリロニトリル成分、ビニルアルコール成分、ビニルブチラール成分、セルロース系成分、アラミド成分、ハロゲン化ビニリデン成分の内、少なくとも1成分を60モル%以上含有する重合体またはこれらの混合物が好ましい。

【0032】アクリロニトリル成分重合体としてはポリアクリロニトリルやポリアクリロニトリル-ブタジエンコポリマー等があげられる。ビニルアルコール成分重合体としてはポリビニルアルコール等があげられる。ビニルブチラール成分重合体としてはポリビニルブチラール、ポリビニルブチラールとエポキシ樹脂との混合物等があげられる。

【0033】ハロゲン化ビニリデン成分重合体としてはPVDC(ポリ塩化ビニリデン)、PVDC-Vc共重合体、PVDC-アクリロニトリル共重合体、PVDC-アクリル酸エステル共重合体あるいは塩化ビニリデンと共に重合可能な数種のモノマーを含む多元共重合体、PTFE等があげられる。これら耐透気性樹脂は一般に、高分子フィルムと接着性が良くないので、耐透気性樹脂コートの前に透明基板にアンカーコートを設けてよい。

【0034】透明高分子層のアンカーコート剤がポリウレタン、ポリアミド、ポリエチレンイミン、アモルファスポリエステル、親水性ポリエステル、イオン高分子錯体、アルキルチタネート樹脂、よりなる群から選ばれた1種又はそれらの共重合体または混合物が好ましい。

【0035】耐透気性成分、アンカーコート、硬化成分

および熱可塑成分のコート方法としては、エアナイフ法、グラビコート法、レバースロール法、バーコート法、スプレー法等の通常の方法が適用できる。またコート後の乾燥、エージング処理は通常の方法で行なえば良い。

【0036】これら耐透気性樹脂層、アンカーコート層、硬化型樹脂層、熱可塑性樹脂層、の厚みは通常、それぞれ、0.5~200μm程度であり、好ましくは1~50μmであり、さらに好ましくは5~30μmである。

【0037】透明導電膜としては従来公知の、1) 金、銀、銅、アルミニウム、パラジウム等の金属及びこれらの合金の単層、積層体、2) 酸化錫、酸化インジウム、酸化インジウム・スズ(ITO)、酸化亜鉛、ヨウ化銅等化合物半導体及びそれらの混合物の単層、積層、3) 前記1), 2) を組み合わせた積層膜が使用できる。

【0038】透明導電膜の具体的な形成方法を例示するならば、スプレー法、金属溶射法、金属メッキ法、真空蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法、分子線エピタキシー法(MBE)、CVD法、プラズマCVD法等の方法が挙げられる。

【0039】透明導電膜の厚みは通常8nm~700nmであり、好ましくは10nm~300nmであり、さらに好ましくは50nm~150nmである。

【0040】また、窒化物層、酸化物層、透明導電膜または透明高分子層を透明基板上に形成するときには、基板の前処理として、コロナ放電処理、プラズマ処理、グロー放電処理、逆スパッタ処理、表面粗面化処理、化学処理等を行うことや、公知のアンダーコートを施しても良い。またここでアンダーコートに前記アンカーコート剤を使うこともできる。

【0041】また、本発明のガスバリヤー性低透湿性絶縁性透明電極用基板は絶縁性を有するとされているが、この絶縁性とは表面抵抗が10,000Ω/□以上であることをいう。この絶縁性は表面抵抗が10,000Ω/□以上である窒化物や酸化物を使用して窒化物層や酸化物層を形成するか、導電性の窒化物や酸化物を過剰の窒素及び/又は酸素中で窒化物層や酸化物層を形成するか、過剰の窒素及び/又は酸素を供給して金属より窒化物層や酸化物層を形成することにより達成される。必要ならば成膜時、各層及び/又は積層体の表面抵抗を測定し、表面抵抗が10,000Ω/□以上になるように、窒素及び/又は酸素の供給量を調整しても良い。

【0042】ここで、前記透明基板(A)、前記窒化物(B)、前記酸化物(C)、透明高分子層(D)、アンカーコート剤(E)、硬化型樹脂(F)、耐透気性樹脂(G)、熱可塑性樹脂(H)とすると、好ましい例として、

DCBA, DCBACB, CBDA, CBDAC, CBAD, CBADCB,
 CBACB, ACBDA,
 DCBCA, DCBCACBC, CBCDA, CBCDAC, CBCAD,
 CBCADCBC, CBCACBC, ACBCDA,
 DBCA, DBCABC, BCDA, BCDAC,
 BCAD, BCADBC, BCABC, ABCDA,
 DBCBA, DBCBABC, BCBDA, BCBDAC, BCBAD,
 ABCBDBCB, FACBFGBCAF, FABCFGCBAF,
 BAHCBFGF, FACBFBCA, FAHCBFGFBCHAF,
 ABCBH, ABCFCBAH, ABCBGCBA, ACBCFCBCA,
 ACBEGEBCA, FABCF, FABCGF

の順に積層されてなる透明電極用基板が挙げられる。ここではBが異種の窒化物の多層体、Cが異種の酸化物の多層体である場合も含まれる。当然、これ以外の順で積層されたものでも、透明性、防湿性、ガスバリア性、絶縁性を備えた積層体フィルムであれば、これらの例示以外のものでも使用できる。

【0043】本発明はかかる窒化物と酸化物が各々少なくとも一層以上積層された透明薄膜を含むガスバリア性基板であり、該ガスバリア性基板の少なくとも片面に、該透明薄膜の外側もしくは、該透明薄膜と該透明基板の間に透明高分子層を含む、EL素子用の防湿用フィルムや液晶表示素子用電極基板であり、また本発明はかかる透明導電層と該透明薄膜とが、適宜、透明高分子フィルム基材に積層されてなる透明導電性フィルムの少なくとも片面に該透明薄膜の外側、該透明薄膜と透明基板の間、もしくは透明導電膜の下に、透明高分子層を含む防湿性、ガスバリア性絶縁性透明電極フィルムである。

【0044】以下、本発明を実施例により詳細に説明する。 30

【0045】

【実施例】

実施例 1

リタデーション値が5 nmの厚さ50 μmのポリエーテルスルfonyl (以下PES) フィルムの片面に反応性DCマグネットロンスパッタ法にて窒化珪素 (厚さ20 nm) /酸化インジウム (厚さ20 nm) /窒化珪素 (厚さ20 nm) の積層体を形成した。該積層体の表面抵抗は10,000Ω/□以上であった。次に前記積層体の窒化珪素の上に、熱硬化型シリコーン樹脂 (30 μm) をバーコート法で塗布後、その上に、厚さ100 μmのPESフィルムを積層し、150℃で20分保持し、防湿性、ガスバリア性フィルムを作成した。ASTM-D1434に準じて、このフィルムの酸素透過度の測定を行ったところ、0.5 cc · m⁻² · day⁻¹であった。さらに、相対湿度100%における酸素透過率をASTM-D3985に準じて測定したところ0.6 cc · m⁻² · day⁻¹以下であった。次にASTM-E96 (38%C, 90%RH) にて、水蒸気透過率を測定したところ、0.2 g · m⁻² · day⁻¹であった。前記防湿性、ガスバリア性フィルムの透明基板の上に、酸化インジウム・スズ (ITO, In : Sn = 9 : 1) からなる厚さ600 Åの透明電極層をスパッタリング法により形成させ、透明電極とした。表面抵抗200Ω/□、光線透過率は85% (550 nm) であった。

たところ、0.2 g · m⁻² · day⁻¹であった。前記防湿性、ガスバリア性フィルムの透明基板の上に、酸化インジウム・スズ (ITO, In : Sn = 9 : 1) からなる厚さ600 Åの透明電極層をスパッタリング法により形成させ、透明電極とした。表面抵抗200Ω/□、光線透過率は85% (550 nm) であった。

【0046】実施例 2

リタデーション値が5 nmの厚さ100 μmのPESフィルムの片面に反応性DCマグネットロンスパッタ法にて窒化珪素 (厚さ20 nm) /酸化インジウム (厚さ20 nm) /窒化珪素 (厚さ20 nm) の積層体を形成した。該積層体の表面抵抗は10,000Ω/□以上であった。次に前記積層体の窒化珪素の上に、熱硬化型ポリウレタンをメチルエチルケトンとセロソルブアセテート (2 : 1) の混合溶剤に溶解させてバーコート法で熱硬化型ポリウレタン層 (厚さ10 nm) を、ポリビニルアルコールを水に溶解させてバーコート法でポリビニルアルコール層 (厚さ8 nm) を逐次積層した。さらに熱硬化型シリコーン樹脂 (厚さ20 μm) をトルエンに溶解させてバーコート法で塗布後、120℃で5分保持した後、その上に、厚さ100 μmのPESフィルムを積層し、150℃で20分保持し、防湿性、ガスバリア性フィルムを作成した。ASTM-D1434に準じて、このフィルムの酸素透過度の測定を行ったところ、0.5 cc · m⁻² · day⁻¹であった。さらに、相対湿度100%における酸素透過率をASTM-D3985に準じて測定したところ0.6 cc · m⁻² · day⁻¹以下であった。次にASTM-E96 (38%C, 90%RH) にて、水蒸気透過率を測定したところ、0.2 g · m⁻² · day⁻¹であった。前記防湿性、ガスバリア性フィルムの透明基板の上に、酸化インジウム・スズ (ITO, In : Sn = 8 : 2) からなる厚さ1000 Åの透明電極層をスパッタリング法により形成させ、透明電極とした。表面抵抗60Ω/□、光線透過率80% (550 nm) であった。

【0047】実施例 3

厚さ100 μmのPESフィルムの片面に反応性DCマグネットロンスパッタ法にて酸化インジウム (厚さ20 nm) /窒化珪素 (厚さ20 nm) /酸化インジウム (厚

さ20nm)の積層体を形成した。該積層体の表面抵抗は10,000Ω/□以上であった。次に前記積層体の酸化インジウムの上に、熱硬化型シリコーン樹脂(厚さ30μm)をイソプロピルアルコールに溶解させてバーコート法で塗布後、100℃で5分保持した後、その上に、ドライラミネート法で厚さ100μmの珪素PESフィルムを積層し、140℃で20分保持し、防湿性、ガスバリヤー性フィルムを作成した。ASTM-D1434に準じて、このフィルムの酸素透過度の測定を行ったところ、0.9cc·m⁻²·day⁻¹であった。さらに、相対湿度100%における酸素透過率をASTM-D3985に準じて測定したところ1.0cc·m⁻²·day⁻¹以下であった。次にASTM-E96(38%C、90%RH)にて、水蒸気透過率を測定したところ、0.3g·m⁻²·day⁻¹であった。

【0048】実施例4

厚さ100μmのポリアリレートフィルムの片面に反応性DCマグネットロンスパッタ法にて窒化珪素(厚さ40nm)／酸化インジウム(厚さ40nm)の積層体を形成した。次に前記積層体の酸化インジウムの上に、エチレン-酢酸ビニル共重合体(厚さ15μm)を積層後、熱硬化型シリコーン樹脂(厚さ30μm)をバーコート法で塗布後、その上に、厚さ100μmのポリアリレートフィルムを積層し、150℃で20分保持し、防湿性、ガスバリヤー性フィルムを作成した。ASTM-D1434に準じて、このフィルムの酸素透過度の測定を行ったところ、0.5cc·m⁻²·day⁻¹であった。さらに、相対湿度100%における酸素透過率をASTM-D3985に準じて測定したところ0.5cc·m⁻²·day⁻¹以下であった。次にASTM-E96(38%C、90%RH)にて、水蒸気透過率を測定したところ、0.2g·m⁻²·day⁻¹であった。

【0049】実施例5

厚さ100μmのPESの片面に反応性DCマグネットロンスパッタ法にて窒化珪素(厚さ40nm)／酸化インジウム(厚さ40nm)の積層体を形成した。該積層体の表面抵抗は10,000Ω/□以上であった。次に前記積層体の酸化インジウムの上に、熱硬化型シリコーン樹脂(厚さ30μm)をイソプロピルアルコールに溶解させてバーコート法で塗布後、100℃で5分保持した後、前記積層体フィルムと同じ構成のフィルムの酸化インジウム面を該シリコーン面と合わせ、150℃で20分保持し、PES／窒化珪素／酸化インジウム／シリコーン／酸化インジウム／窒化珪素／PESの積層体を形成し、防湿性、ガスバリヤー性フィルムを作成した。ASTM-D1434に準じて、このフィルムの酸素透過度の測定を行ったところ、0.6cc·m⁻²·day⁻¹であった。さらに、相対湿度100%における酸素透過率をASTM-D3985に準じて測定したところ0.6cc·m⁻²·day⁻¹以下であった。次にASTM-

E96(38%C、90%RH)にて、水蒸気透過率を測定したところ、0.1g·m⁻²·day⁻¹であった。厚さ100μmのポリカーボネートフィルム(PC)の片面に反応性DCマグネットロンスパッタ法にて酸化インジウム(厚さ10nm)／窒化珪素(厚さ10nm)／酸化インジウム(厚さ10nm)の積層体を形成した。該積層体の表面抵抗は10,000Ω/□以上であった。次に前記積層体の酸化インジウムの上に、熱硬化型シリコーン樹脂(厚さ30μm)をイソプロピルアルコールに溶解させてバーコート法で塗布後、100℃で5分保持した後、前記積層体フィルムと同じ構成のフィルムの酸化インジウム面を該シリコーン面と合わせ、140℃で50分保持し、PC／酸化インジウム／窒化珪素／酸化インジウム／シリコーン樹脂／酸化インジウム／窒化珪素／酸化インジウム／PCの積層体を形成し、防湿性、ガスバリヤー性フィルムを作成した。ASTM-D1434に準じて、このフィルムの酸素透過度の測定を行ったところ、0.5cc·m⁻²·day⁻¹であった。さらに、相対湿度100%における酸素透過率をASTM-D3985に準じて測定したところ0.5cc·m⁻²·day⁻¹以下であった。次にASTM-E96(38%C、90%RH)にて、水蒸気透過率を測定したところ、0.1g·m⁻²·day⁻¹であった。

【0050】実施例6

実施例5で作成した、防湿性、ガスバリヤ性フィルムの片面にポリエステルからなる熱可塑性樹脂を接着層として押出コーティングによって積層し、ヒートシール層(厚さ50μm)を設けた後、該フィルムを2枚、ヒートシール層が互いに内側にあるようにして重ね、この間に電界発光体を挿入して、加熱プレスにより、110℃で接着して、電界発光素子を得た。これら20個に対し、それぞれ各素子の引出し電極に400Hz、100Vの電圧を印加し、短絡テストを行った。短絡不良は全くなかった。また、60℃、90%RHで100時間後、著しく輝度の低下はなかった。

【0051】実施例7

実施例5で作成した、防湿性、ガスバリヤ性フィルムの片面にポリエステルからなる熱可塑性樹脂を接着層として押出コーティングによって積層し、ヒートシール層(厚さ50μm)を設けた後、該フィルムを2枚、ヒートシール層が互いに内側にあるようにして重ね、この間に電界発光体を挿入して、加熱プレスにより、110℃で接着して、電界発光素子を得た。これら20個に対し、それぞれ各素子の引出し電極に400Hz、100Vの電圧を印加し、短絡テストを行った。短絡不良は全くなかった。また、60℃、90%RHで100時間後、著しく輝度の低下はなかった。

【0052】実施例8

リターデーション値が5.0nmの厚さ100μmのPESの片面に、(a)3モルのアジピン酸と4.2モルのトリメチロールプロパンとの縮合物70重量%と酢酸エチル30重量%及び(b)3モルのトリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンの付加物75重量%と酢酸エチル25重量%において(a)100重量部と(b)40重量部の混合物からなるウレタン樹脂をメチルエチルケトン(MEK)に溶解させた後バーコード法で塗布、85℃で5分乾燥後150℃で25分間保持して硬化させ、厚さ8μmのアンダーコート層を設け、同様に、ポリビニールアルコール樹脂を水に溶解させた後バーコード法で塗布、乾燥し、厚さ10μmのポリビニールアルコール層を設けた。次に、ポリビニールアルコ

ール層上に反応性RFイオンプレーティング法にて窒化珪素（厚さ30nm）、酸化珪素（厚さ30nm）、酸窒化珪素（厚さ30nm）を逐次積層し、ガスバリヤーフィルムを得た。各層および該積層体の表面抵抗は10,000Ω/□以上であった。ASTM-D1434に準じて、このフィルムの酸素透過度の測定を行ったところ、0.5cc·m⁻²·day⁻¹であった。さらに、相対湿度100%における酸素透過率をASTM-D3985に準じて測定したところ0.5cc·m⁻²·day⁻¹以下であった。次にASTM-E96（38%C、90%RH）にて、水蒸気透過率を測定したところ、0.1g·m⁻²·day⁻¹であった。前記防湿性、ガスバリヤー性フィルムの透明基板の上に、酸化インジウム・スズ（ITO, In:Sn=9:1（原子比））からなる厚さ600Åの透明電極層をスパッタリング法により形成させ、透明電極とした。表面抵抗200Ω/□、光線透過率は85%（550nm）であった。

【0053】実施例9

厚さ100μmのPESフィルムの片面に、DCマグネットロンスパッタ法にて、窒化珪素層、酸化インジウム層を、またテトラメチルジロキサンを使った減圧プラズマ化学気相蒸着法（CVD法）にて酸化珪素層を形成し、PET/窒化珪素（厚さ20nm）/酸化珪素（厚

10

20

さ20nm）/酸化インジウム（厚さ20nm）の積層体を形成した。該積層体の表面抵抗は10,000Ω/□以上であった。次に前記積層体の酸化インジウムの上に、熱硬化型シリコーン樹脂（厚さ30μm）をトルエンに溶解させてバーコード法で塗布後、120℃で10分保持した後、140℃で40分保持し、熱硬化型シリコーン樹脂を硬化させ、防湿性、ガスバリヤー性フィルムを作成した。ASTM-D1434に準じて、このフィルムの酸素透過度の測定を行ったところ、0.9cc·m⁻²·day⁻¹であった。さらに、相対湿度100%における酸素透過率をASTM-D3985に準じて測定したところ1.0cc·m⁻²·day⁻¹以下であった。次にASTM-E96（38%C、90%RH）にて、水蒸気透過率を測定したところ、0.3g·m⁻²·day⁻¹であった。

【0054】比較例1

100μmのPET、PES、ポリアリレート（PAR）について、相対湿度100%における酸素透過率をASTM-D3985に準じて、水蒸気透過率をASTM-E96（38%C、90%RH）準じて、測定したところ、以下の結果を得た。

【0055】

【表1】

	光線透過率 %	水蒸気透過率 g·m ⁻² ·day ⁻¹	酸素透過率 cc·m ⁻² ·day ⁻¹
PET	86.3	7	11
PAR	88.1	50	30
PES	88	100	380

【0056】比較例2

厚さ100μmのPESフィルムの片面に反応性DCマグネットロンスパッタ法にて酸化インジウム（厚さ60nm）を積層した。該層の表面抵抗は10,000Ω/□以上であった。次に前記積層体の酸化インジウムの上に、熱硬化型シリコーン樹脂（厚さ30μm）をイソプロピルアルコールに溶解させてバーコート法で塗布後、100℃で5分保持した後、その上に、厚さ100μmのPESフィルムを積層し、150℃で20分保持し、積層体を作成した。ASTM-D1434に準じて、このフィルムの酸素透過度の測定を行ったところ、20.2cc·m⁻²·day⁻¹であった。さらに、相対湿度100%における酸素透過率をASTM-D3985に準じて測定したところ30cc·m⁻²·day⁻¹以下であった。次にASTM-E96（38%C、90%RH）にて、水蒸気透過率を測定したところ、8g·m⁻²·day⁻¹であった。

40

ルコール層（厚さ8μm）を形成し、さらに、熱硬化型シリコーン樹脂（厚さ30μm）のイソプロピルアルコール溶液をバーコート法で塗布後、100℃で5分保持した後、その上に、厚さ100μmのPESフィルムを積層し、150℃で30分保持し、積層体を作成した。ASTM-D1434に準じて、このフィルムの酸素透過度の測定を行ったところ、0.6cc·m⁻²·day⁻¹であった。さらに、相対湿度100%における酸素透過率をASTM-D3985に準じて測定したところ15cc·m⁻²·day⁻¹以下であった。次にASTM-E96（38%C、90%RH）にて、水蒸気透過率を測定したところ、20g·m⁻²·day⁻¹であった。

【0058】比較例4

厚さ100μmのPESフィルムの片面に反応性DCマグネットロンスパッタ法にて酸化インジウム（厚さ30nm）を積層した。該層の表面抵抗は10,000Ω/□以上であった。次に前記積層体の酸化インジウムの上に、熱硬化型シリコーン樹脂（厚さ30nm）のイソプロピルアルコール溶液をバーコート法で塗布後、100

【0057】比較例3

厚さ100μmのPESフィルムの片面にポリビニルア

50

℃で5分保持した後、前記積層体フィルムと同じ構成のフィルムの酸化インジウム面を該シリコーン面と合わせ、120℃で50分保持し、PC/酸化インジウム/シリコーン/酸化インジウム/PEESの積層体を形成し、防湿性、ガスバリヤー性フィルムを作成した。ASTM-D1434に準じて、このフィルムの酸素透過度の測定を行ったところ、 $14 \text{cc} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$ であった。さらに、相対湿度100%における酸素透過率をASTM-D3985に準じて測定したところ $15 \text{cc} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$ 以下であった。次にASTM-E9.6 (38%C、90%RH)にて、水蒸気透過率を測定したところ、 $5 \text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$ であった。

【0059】比較例5

厚さ $100 \mu\text{m}$ のPEESの片面に反応性DCマグネットロンスパッタ法にて酸化インジウム(厚さ 80nm)の積層体を形成した。該層の表面抵抗は $10,000 \Omega/\square$ 以上であった。さらに、酸化インジウムの上にポリエチルからなる熱可塑性樹脂を接着層として押出コーティングにより積層し、ヒートシール層(厚さ $50 \mu\text{m}$)を設けた後、該フィルムを2枚、ヒートシール層が互いに内側にあるフィルムの片面によろしくして重ね、この間に電界発光体を挿入して、加熱プレスにより、110℃で接着して、電界発光素子を得た。これら20個に対し、それぞれ各素子の引出し電極に 400Hz , 100V の電圧を印加し、短絡テストを行った。20個中、11個が短絡により、発光しないか、著しく輝度が低下した。また、60℃、90%RHで100時間後、殆どの素子が発光しないか、著しく輝度が低下した。

【0060】

【発明の効果】以上の実施例からも明らかなように、本

10

20

30

発明になる基板は防湿性に優れかつ幅広い湿度範囲で極めて優れたガスバリヤー性を有することがわかる。したがって、本発明に従えば、例えばEL素子用として優れた防湿フィルムや液晶表示用電極基板として優れたガスバリヤー性低透湿性絶縁性透明電極用基板およびこれを用いてなるガスバリヤー性低透湿性透明導電性電極基板を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の透明電極用基板の層構成図の一例である。

【図2】本発明の透明電極用基板の層構成図の一例である。

【図3】本発明の透明電極用基板を適用したEL素子用防湿性フィルムの層構成図の一例である。

【図4】本発明の透明電極用基板を防湿性フィルムとして適用したEL素子の断面図の一例である。

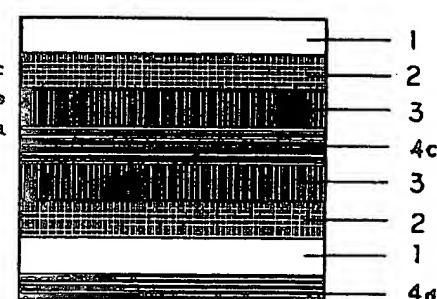
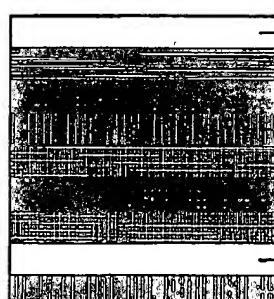
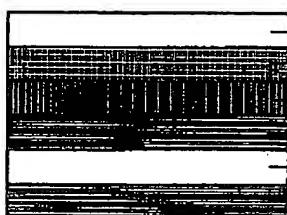
【符号の説明】

- 1 透明基板
- 2 窒化物層
- 3 酸化物層
- 4 透明高分子層
 - 4a アンカーコート層
 - 4b 耐透気性樹脂層
 - 4c 硬化型樹脂層
 - 4d 熱可塑性樹脂層
- 5 透明導電層
- 6 ガスバリヤー性・低透湿性透明電極用基板
- 7 発光層
- 8 誘電率層
- 9 引き出し電極(アルミニウム箔)

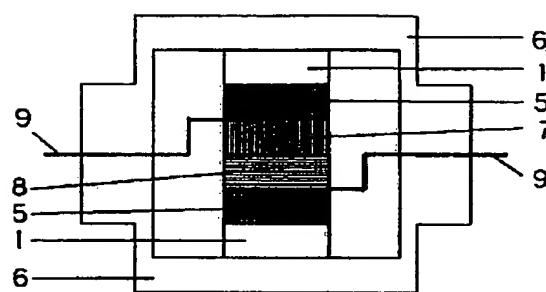
【図1】

【図2】

【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 小山 正人

愛知県名古屋市南区丹後通2丁目1番地
三井東庄化学株式会社内

(72)発明者 百々 寿浩

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 三
井東庄化学株式会社内

(72)発明者 原田 祐一郎

愛知県名古屋市南区丹後通2丁目1番地
三井東庄化学株式会社内

(Translation)

JP 08-068990

JAPANESE LAID-OPEN PATENT

(11) Publication number: **08-068990**

(43) Date of publication of application: **12.03.1996**

(51) Int.Cl. **G02F 1/1333**
G02F 1/1343

(21) Application number: **06-203138** (71) Applicant: **MITSUI TOATSU CHEM INC**

(22) Date of filing: **29.08.1994** (72) Inventor: **KIKKAI MASAAKI**
NARIMATSU OSAMU
HOSOKAWA YOICHI
KOYAMA MASATO
MOMO HISAHIRO
HARADA YUICHIRO

(54) [Title] **GAS BARRIER TYPE LOW MOISTURE PERMEABLE INSULATING TRANSPARENT SUBSTRATE FOR ELECTRODE AND ITS USE**

(57) [Abstract]

[CONSTITUTION] At least one layer of nitride transparent thin film and at least one layer of oxide transparent thin film are laminated on at least one surface of a transparent substrate, which comprises polyethersulfone or polyarylate. A macromolecule layer, for example a polyvinylalcohol etc., is laminated on this laminated body properly.

[EFFECT] To provide a gas barrier type low moisture permeable insulating transparent substrate for an electrode and a moisture-proof film for EL elements, which is suitable for the application to a liquid crystal display device that must avoid water vapor or oxygen.

[Claim(s)]

[Claim 1] A gas barrier low moisture permeable insulating transparent substrate for an electrode characterized by laminating of at least a single layer of transparent thin film which consists of nitride and at least a single layer of transparent thin film which consists of oxide transparent thin film on at least one of the surface of a transparent substrate.

[Claim 2] A gas barrier low moisture permeable insulating transparent substrate for an electrode according to Claim 1, wherein said transparent thin film comprising nitride is a monolayer transparent thin film or a multilayer transparent thin film, which consists of at least one sort in silicon nitride, indium nitride, gallium nitride, aluminum nitride, tin nitride, boron nitride, and chromium nitride.

[Claim 3] A gas barrier low moisture permeable insulating transparent substrate for an electrode according to Claim 1 or 2, wherein said transparent thin film comprising nitride consists of an oxidized material partly.

[Claim 4] A gas barrier low moisture permeable insulating transparent substrate for an electrode according to Claim 1 or 2, wherein said transparent thin film comprising nitride consists of a hydrogenated material partly.

[Claim 5] A gas barrier low moisture permeable insulating transparent substrate for an electrode according to Claim 1, wherein said transparent thin film comprising oxide is a monolayer transparent thin film or a multilayer transparent thin film, which consists of at least one sort in indium oxide, indium oxide · tin (ITO), tin oxide, zinc oxide, aluminum oxide, silicon oxide, titanium oxide, zirconium oxide, tantalum oxide, niobium oxide, and selenium oxide.

[Claim 6] A gas barrier low moisture permeable insulating transparent substrate for an electrode according to Claim 1, wherein a transparent macromolecule layer is laminated on said transparent substrate and/or on said transparent thin film.

[Claim 7] A gas barrier low moisture permeable insulating transparent substrate for an electrode according to Claim 1, wherein a transparent macromolecule layer is laminated on a transparent thin film of said transparent substrate for an electrode, further said transparent thin film, said transparent substrate are successively laminated.

[Claim 8] A gas barrier low moisture permeable insulating transparent substrate for an electrode according to Claim 7, wherein a hardening resin and/or the thermoplastic resin is laminated on at least one of the surface of said transparent substrate for an electrode.

[Claim 9] A gas barrier low moisture permeable insulating transparent substrate for an electrode according to Claim 6 or 7, wherein said transparent macromolecule layer consists of at least one sort in a gas-permeability-proof resin, an anchor-coat agent, a hardening resin, and thermoplastic resin.

[Claim 10] A gas barrier low moisture permeable insulating transparent substrate for an

electrode according to Claim 9, wherein said gas-permeability-proof resin is the polymer or the mixture containing at least one component at more than 60 mol % of cellulose component, polyamide system resinous principle, vinyl alcohol component, halogenation vinylidene component, acrylonitrile component, and amorphous polyester component.

[Claim 11] A gas barrier low moisture permeable insulating transparent substrate for an electrode according to Claim 9, wherein said anchor-coat agent consists of at least one sort of polyurethane, polyamide, polyethyleneimine, amorphous polyester, hydrophilic-property polyester, ion macromolecule complex, and alkyl titanate resin, those copolymers, or mixture.

[Claim 12] A gas barrier low moisture permeable insulating transparent substrate for an electrode according to Claim 9, wherein pre-hardening resin consists of at least one sort of urethane resin, epoxy resin, acrylic resin, acrylic-ester resin, phenoxy ether system, melamine resin, phenol resin, silicone resin, xylene resin, guanamine resin, diallyl phthalate resin, vinyl ester resin, polyimide, maleic resin, unsaturated polyester resin, and alkyd resin, those copolymers, or mixture.

[Claim 13] A gas barrier low moisture permeable insulating transparent substrate for an electrode according to Claim 9, wherein said thermoplastic resin consists of at least one sort of polypropylene, polyethylene, polyolefines such as ethylene propylene copolymer, polyester, polyamide, ionomer, ethylene-vinyl acetate copolymer, acrylic ester, acrylic resin such as methacrylic-acid ester, poly-vinyl acetal, phenol, denaturation epoxy resin, vinyl acetate resin, silicone RTV, polymer alloy type polyimides. these copolymers, or mixture.

[Claim 14] A gas barrier low moisture permeable transparent conductive electrode substrate characterized by forming a transparent conductive thin film on the at least one of the gas barrier low moisture permeable insulating transparent substrate for an electrode of Claim 1.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a gas barrier low moisture permeable transparent conductive substrate for an electrode and a gas barrier low moisture permeable transparent conductive electrode substrate formed by using them. In detail, this invention relates to an insulating transparent substrate for an electrode, which is excellent in the damp-proofing which made the high polymer film the base material and in the gas barrier nature, and a gas barrier low moisture permeable transparent conductive electrode substrate formed by using them. Still in detail, this invention has the transparency in a visible region, and its permeability of gases such as oxygen and a

steam is small, and further relates to a transparent substrate for an electrode with the outstanding weatherability, the chemical-resistance and the abrasion resistance, that is to say, a gas barrier low moisture insulating transparent substrate for an electrode, which is suitable for the application to the liquid-crystal-display element that must avoid a steam, oxygen, in addition a detrimental gas, and an electroluminescence (electroluminescence devices, hereinafter called EL element) and so on, and a gas barrier low moisture permeable transparent conductive electrode substrate formed by using them.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, although a glass has been used as a base material of a liquid crystal display transparent conductor, using a transparent conductive film for an electrode from the viewpoints 1) the formation of lightweight, 2) the formation of thinner films, 3) the formation of larger areas, 4) crash-proof nature, 5) the excellent workability, and 6) the diversification of configurations, is proposed in recent years. However, when a conductive film is used, it has turned out that steam and oxygen which penetrates a film cause the performance of degradation a liquid crystal device. In order to solve such a problem, it was necessary to give the barrier nature against a gas to the film base material.

[0003] For example, Japan Laid-Open Patent 59-204545 discloses a transparent conductive film, wherein an oxide layer is provided on a high polymer film and a film mainly contained indium oxide is formed on at least one side of these macromolecules layers. However, these oxides coat has imperfect steam barrier nature because of a fault such as that a crack tends to go into a thin film. If the vacuum evaporation of metals such as aluminum is performed, it cannot be used for a transparent electrode substrate since the steam barrier nature is exhibited but the transparency is spoiled remarkably.

[0004] Moreover, Japan Laid-Open Patent 63-205094 discloses a transparent conductive film, wherein an aluminum-nitride thin film is provided on a high polymer film and a transparent conductive film is formed on at least one side of these macromolecules layers. However, this aluminum-nitride thin film is a monolayer, and its gas barrier nature is inadequate, and it tends to harm, the aluminum nitride thin film is harmed at the time of the manipulation of the transparent conductivity having the aluminum-nitride thin film into a liquid crystal display element, a distributed EL element, etc., and the fall of the steam barrier nature of a transparent conductive film and gas barrier nature was seen. Moreover, the aluminum nitride had problems that it decomposed gradually to generate ammonia in a normal temperature when it suited water. or it generated to decompose ammonia when it suited acid. and had a further problem that the fall of the gas barrier nature after etching a conductive layer, etc. when

it applied to a liquid crystal display element, since the etching reagent of a conductive layer was acid.

[0005] The laminating of polyvinyl alcohol, an ethylene vinyl alcohol copolymer, three-fluoride monochloro ethylene, or the transparent metallic oxide to the high polymer film is proposed in Japan Laid-Open Patent 60-190342. Moreover, although the gas barrier nature film, which is laminated gas-permeability resins such as polymer containing more than 50 mol % of an acrylonitrile component or is laminated cross-linking resin hardened materials such as epoxy resin on a high polymer film provided the anchor-coat agent, is proposed in Japan Laid-Open Patent 63-71829. But the gas barrier nature film used only these organic substance layers for the high gas barrier layer abruptly falls in the air barrier nature under high humidity. That is, although the oxygen permeability in the pure oxygen status can hold a high level, the oxygen permeability in the status that a steam and oxygen were mixed falls remarkably.

[0006] Moreover, although mixing fluorine in a metallic-oxide layer in order to increase the electric insulation of the metallic oxide comprising In and Sn is proposed in Japan Laid-Open Patent 2-265738 as an enhancement of the moisture-proof film for EL elements whose oxide layer of the metal which consists of In and Sn was pinched by the high polymer film, the amount of fluorine must be controlled in order to increase the electric insulation of a metallic-oxide layer, and the adhesion with the metallic-oxide layer containing substrates and fluorine will become worse and it is possible to spoil the gas barrier nature if there are too many amounts of fluorine.

[0007] As mentioned above, in the case of preparing an independent layer of metallic oxide, it is difficult to remove every pinhole produced with the dirt of the particle in the equipment, a base film and the stress at the time of forming etc., and only independent layer of metallic oxide does not serve as sufficient barrier layer.

[0008] Moreover, although organic substance layers usually consist of resin of cellulose system, polyacrylonitrile system, polyvinylidene chloride system, polyamide system, etc., polyvinyl alcohol system resin, which has strong intermolecular force and high functional-group concentration, is desirable. However, since the polyvinyl alcohol system resin is hydrophilic, sufficient bond strength for direct adhesion to many high polymer films cannot be obtained in many cases, and under high humidity, water is absorbed, the compactness of structure is spoiled, and air barrier nature falls abruptly. Furthermore, since polyvinyl alcohol system resin is invaded by hydrochloric acid that is the etching reagent of a conductive layer, it cannot be used for the substrate for transparent electrodes for liquid crystal displays by polyvinyl alcohol system resin independently.

[0009] As mentioned above, in the conventional technique, there are some difficulty that steam barrier nature and gas barrier nature are not enough in maintaining

transparency, and transparency will be spoiled in holding more advanced steam barrier nature and gas barrier nature, and in holding transparency with at least one of steam barrier nature and gas barrier nature, the endurance is spoiled. Moreover, in fact in the environment where steam and oxygen near a reality and the status that it is used were mixed, oxygen permeability is high and there is a difficulty referred to as that oxygen permeability is influenced with the amount of steam.

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] That is, the purpose of this invention is to offer a gas barrier low moisture permeable transparent conductive electrode substrate which comes to use an insulating transparent substrate for an electrode and this excellent in the gas barrier nature without the above troubles, and low moisture permeability.

[0011]

[Means for Solving the Problem] As a result of inquiring zealously to a resolution of such a problem, this inventor(s) has found that a pinhole with difficulty in an independent layer of nitride or oxide can be reduced by laminating for two layers, namely, by laminating oxide with gas permeability-proof and nitride with waterproof steamy permeability and laminating a transparent thin film with the waterproof steamy permeability, with few pinholes and with gas permeability-proof on a transparent substrate, and so that there is little influence on the oxygen permeability by the water vapor content and gas barrier nature and steam barrier nature also improve. Further, he has found out that by laminating a resin layer with gas permeability-proof, hardening resin and thermoplastic resin on them, the film is transparent and there is endurance which can also bear the physical impact and grinding at the time of the manipulation to a liquid crystal display element, an EL element, etc., moreover, it has the remarkably excellent steam barrier nature, the gas barrier nature, and the insulation, which oxygen permeability is hard to be influenced by the amount of a water vapor, and thus he reached this invention.

[0012] That is, this invention is a gas barrier low moisture permeable insulating transparent substrate for an electrode characterized by laminating of at least a single layer of transparent thin film which consists of nitride and at least a single layer of transparent thin film which consists of oxide transparent thin film on at least one of the surface of a transparent substrate.

[0013] As a desirable mode, this invention comprises:

a gas barrier low moisture permeable insulating transparent substrate for an electrode according to above-mentioned, wherein a transparent thin film comprising nitride is a monolayer transparent thin film or a multilayer transparent thin film, which consists of at least one sort in silicon nitride, indium nitride, gallium nitride, aluminum

nitride, tin nitride, boron nitride, and chromium nitride;

a gas barrier low moisture permeable insulating transparent substrate for an electrode, wherein a transparent thin film comprising nitride consists of an oxidized material partly; or

a gas barrier low moisture permeable insulating transparent substrate for an electrode, wherein a transparent thin film comprising nitride consists of a hydrogenated material partly; or

a gas barrier low moisture permeable insulating transparent substrate for an electrode, wherein a transparent thin film comprising oxide is a monolayer transparent thin film or a multilayer transparent thin film, which consists of at least one sort in indium oxide, indium oxide · tin (ITO), tin oxide, zinc oxide, aluminum oxide, silicon oxide, titanium oxide, zirconium oxide, tantalum oxide, niobium oxide, and selenium oxide; or

a gas barrier low moisture permeable insulating transparent substrate for an electrode, wherein a transparent macromolecule layer is laminated on a transparent substrate and/or on a transparent thin film; or

a gas barrier low moisture permeable insulating transparent substrate for an electrode, wherein a transparent macromolecule layer is laminated on a transparent thin film of a transparent substrate for an electrode, further a transparent thin film, a transparent substrate are successively laminated; or

a gas barrier low moisture permeable insulating transparent substrate for an electrode, wherein a hardening resin and/or the thermoplastic resin is laminated on at least one of the surface of a transparent substrate for an electrode; or

a gas barrier low moisture permeable insulating transparent substrate for an electrode, wherein a transparent macromolecule layer consists of at least one sort in a gas-permeability-proof resin, an anchor-coat agent, a hardening resin, and thermoplastic resin; or

a gas barrier low moisture permeable insulating transparent substrate for an electrode, wherein a gas-permeability-proof resin is the polymer or the mixture containing at least one component at more than 60 mol % of cellulose component, polyamide system resinous principle, vinyl alcohol component, halogenation vinylidene component, acrylonitrile component, and amorphous polyester component; or

a gas barrier low moisture permeable insulating transparent substrate for an electrode, wherein an anchor-coat agent consists of at least one sort of polyurethane, polyamide, polyethyleneimine, amorphous polyester, hydrophilic-property polyester, ion macromolecule complex, and alkyl titanate resin, those copolymers, or mixture; or

a gas barrier low moisture permeable insulating transparent substrate for an electrode, wherein a hardening resin consists of at least one sort of urethane resin, epoxy

resin, acrylic resin, acrylic-ester resin, phenoxy ether system, melamine resin, phenol resin, silicone resin, xylene resin, guanamine resin, diallyl phthalate resin, vinyl ester resin, polyimide, maleic resin, unsaturated polyester resin, and alkyd resin, those copolymers, or mixture; or

a gas barrier low moisture permeable insulating transparent substrate for an electrode, wherein a thermoplastic resin consists of at least one sort of polypropylene, polyethylene, polyolefines such as ethylene propylene copolymer, polyester, polyamide, ionomer, ethylene-vinyl acetate copolymer, acrylic ester, acrylic resin such as methacrylic-acid ester, poly-vinyl acetal, phenol, denaturation epoxy resin, vinyl acetate resin, silicone RTV, polymer alloy type polyimides, these copolymers, or mixture; or

a gas barrier low moisture permeable transparent conductive electrode substrate characterized by forming a transparent conductive thin film on the at least one of the gas barrier low moisture permeable insulating transparent substrate for an electrode.

[0014] Namely, this invention is made to solve the above-mentioned problem and comprises as a desirable mode:

a gas barrier low moisture permeable insulating transparent substrate for an electrode formed by laminating at least one of nitride layer and oxide layer respectively;

as more desirable mode, a gas barrier low moisture permeable insulating transparent substrate for an electrode formed by laminating at least one of multilayer transparent thin film layer that consists of nitride layer / oxide layer / nitride layer, or oxide layer / nitride layer / oxide layer etc. on one side or both sides of a transparent high polymer film base material suitably; further

a gas barrier low moisture permeable insulating transparent substrate for an electrode applicable to a liquid crystal display element, an EL element, etc., wherein a transparent macromolecule layer is laminated on at least one side of said transparent substrate for an electrode or between a transparent thin film and a high polymer film, especially the transparent macromolecule layer is a barrier transparent electrode film that contains a permeability-proof layer which consists of polymer which contains at least one component of vinyl alcohol, vinylidene chloride, or acrylonitrile at more than 60% or copolymer containing these components.

[0015] It is not limited to these examples that transparent substrates are films, such as polyester, polycarbonate, polysulfone, polyether sulphone, polymethylmethacrylate, polyvinyl chloride, cellulose, polyacetate, polly 4-methyl pentene -1, polyacrylonitrile system resin, phenoxy resin, polyphenylene-oxide system resin, poly-parabanic acid, and polystyrene, and should just be films which have low-leveled as it is transparent.

[0016] However, in the case of using for liquid crystal displays, from the viewpoint of PET of a uniaxial stretching or the optical isotropy, amorphous films, such as PES, polyarylate and polycarbonate, are desirable. And 30nm or less of the retardation

value of a usable film is 15nm or less preferably.

[0017] As a technique of producing such a film, it can be adapted in the conventional method of the extrusion method, the casting method and the rolling-out method. The thickness of a film is in the range of 10 to 1,000 μ m usually, 20 to 400 nm preferably, 50 to 300 nm more preferably.

[0018] As desirable nitride as a material that constitutes a transparent thin film, silicon nitride, tin nitride, aluminum nitride, indium nitride, gallium nitride, boron nitride, chromium nitride, etc. are illustrated. As the light transmission, anything is sufficient as long as it is 50% or more usually, 70% or more preferably, 80% or more still preferably. In this case, a part of nitride may be oxidized or hydrogenated.

[0019] As what a part of nitride is oxidized as a material that constitutes a transparent thin film, acid nitrides, such as acid aluminum nitride, acid indium nitride, acid gallium nitride, acid silicon nitride, acid tin nitride, acid boron nitride, acid chromium nitride and acid silicon nitride carbide, are mentioned, for example. The nitrogen content in the component except the metal of these acid nitrides is more than 50 atom % still preferably more than 30 atom %.

[0020] As what a part of nitride is hydrogenated as a material that constitutes a transparent thin film, hydrogenation nitrides, such as hydrogenation aluminum nitride, hydrogenation indium nitride, hydrogenation gallium nitride, hydrogenation silicon nitride, hydrogenation tin nitride, hydrogenation boron nitride, hydrogenation chromium nitride and hydrogenation silicon nitride carbide, are mentioned, for example. The nitrogen content in the component except the metal of these hydrogenation nitrides is more than 80 atom % still preferably more than 50 atom %.

[0021] As mentioned above, a transparent thin film which consists of nitride consists of the monolayer field or the layered product of a transparent thin film comprising at least one kind of nitrides, acid nitride and hydrogenation nitride. The thickness of a transparent thin film which consists of this nitride is 0.3 nm to 500 nm usually, 1 nm to 100 nm preferably, 10 nm to 30 nm more preferably, and 5 nm to 50 nm still preferably.

[0022] As desirable oxide as a material that constitutes a transparent thin film, although the monolayer field or the layered product of the oxides which consist of at least one kind of oxides, such as indium oxide, indium oxide · tin (ITO), tin oxide, zinc oxide, aluminum oxide, silicon oxide, titanium oxide, zirconium oxide, tantalum oxide, niobium oxide and selenium oxide, is illustrated. As the light transmission, anything is sufficient as long as it is 50% or more usually, 70% or more preferably, 80% or more still preferably. The thickness of a transparent thin film which consists of this oxide is 0.3 nm to 500 nm usually. 1 nm to 100 nm preferably, 10 nm to 30 nm more preferably, and 5 nm to 50 nm still preferably.

[0023] Since oxide or nitride makes polyvinyl alcohol system resin adhere firmly, these

laminated layers have the effect which raises air and steam barrier nature more. Furthermore, it is more desirable to prepare a transparent thin film on both sides if it has the same thickness. That is, it is more desirable to prepare a 200 nm layer on both sides rather than a 400nm layer on one side. If necessary, a different kind of nitride layers may be laminated as a nitride layer, or a different kind of oxide layers may be laminated as an oxide layer.

[0024] For example, in the case of using aluminum nitride that is weak for water or acid, the durability and an acid-proof layered product will be obtained if silicon oxide and silicon nitride with the durability and acid-proof is laminated.

[0025] As a concrete technique of forming a nitride layer or an oxide layer, technique, such as the vacuum deposition method, the ion-plating method, the sputtering method, the molecular-beam-epitaxy method (MBE), CVD, the MOCVD method and the plasma CVD method, are illustrated, and it can be chosen suitably according to the heat-resistant temperature of a transparent substrate etc. Moreover, in the case of preparing nitride by the reactant physical vapor deposition, any gas including nitrogen component such as nitrogen and ammonia is usable as nitrogen component supply. Moreover, in acid nitride and hydrogenation nitride, in addition to these nitrogen supply component, oxygen; hydrogen; what can supply oxygen component, for example, water; what can supply hydrogen component, for example, water; and methane; may be mixed to supply and may be supplied to the system separately. Needless to say, in the case of the non-reaction system, the aforementioned component donator may be introduced in the system to supply the component of a thin film.

[0026] As the hardening resin of a transparent macromolecule layer, at least one sort chosen out of the group which consists of urethane resin, epoxy resin, acrylic resin, acrylic-ester resin, phenoxy ether system bridge-formed resin, melamine resin, phenol resin, silicone resin, phenol resin, silicone resin, xylene resin, guanamine resin, diallyl phthalate resin, vinyl ester resin, polyimide, maleic resin, unsaturated polyester resin and alkyd resin, those copolymers, or those mixture, is desirable.

[0027] Furthermore, UV hardening resin, electron ray hardening resin and heat-hardening resin are illustrated. As UV hardening resin, epoxy acrylate, urethane acrylate, polyester acrylate, polyfunctional nature acrylate, polyether acrylate, silicon acrylate, polybutadiene acrylate, unsaturated polyester/styrene, polyene/thiol, poly-styryl methacrylate, UV hardening lacquer, and those copolymers and those mixture are used preferably.

[0028] As electron ray hardening resin, epoxy acrylate, urethane acrylate, polyester acrylate, polyfunctional nature acrylate, polyether acrylate, silicon acrylate, polybutadiene acrylate, unsaturated polyester/styrene, polyene/thiol, poly-styryl methacrylate, UV hardening lacquer, and those copolymers and those mixture are used

preferably.

[0029] As heat-hardening resin, epoxy resin, xylene resin, guanamine resin, diallyl phthalate resin, polyurethane, vinyl ester resin, unsaturated polyester, polyimide, melamine resin, maleic resin, urea resin, acrylic resin, silicone resin, alkyd resin, and those copolymers and those mixture are used preferably.

[0030] As thermoplastic resin of a transparent macromolecule layer, polypropylene, polyethylene, polyolefines such as ethylene propylene copolymer, polyester, polyamide, ionomer, polyvinyl acetate, ethylene-vinyl acetate copolymer, acrylic resins such as acrylic ester and methacrylic-acid ester, poly-vinyl acetal, phenol, denaturation epoxy resin, amorphous polyester, and those copolymers and those mixture are desirable. Needless to say, the mixture of heat-hardening resin and UV hardening resin can be used as hardening resin, or the mixture of xenotype resins can be used.

[0031] As gas-permeability-proof resin of a transparent macromolecule layer, polymer containing at least one component at more than 60 mol %, which is chosen out of acrylonitrile component, vinyl alcohol component, vinyl butyral component, cellulose system component, aramid component and halogenation vinylidene component, or those mixture is desirable.

[0032] As acrylonitrile component polymer, polyacrylonitrile, polyacrylonitrile-butadiene copolymer, etc. are raised. As vinyl alcohol component polymer, polyvinyl alcohol etc. is raised. As vinyl butyral component polymer, the mixture of polyvinyl butyral, polyvinyl butyral, epoxy resin etc. is raised.

[0033] As halogenation vinylidene component polymer, PVDC (polyvinylidene chloride), PVDC-VC copolymer, PVDC-acrylonitrile copolymer, PVDC-acrylic-ester copolymer or plural copolymers including several sorts of monomer that can be copolymerized with vinylidene chloride, PTFE, etc. are raised. Generally, since these gas-permeability-proof resins do not have a good adhesive property with a high polymer film, it may prepare an anchor coat at a transparent substrate before a gas-permeability-proof resin coat.

[0034] As anchor-coat agent of a transparent macromolecule layer, one sort which is chosen out of polyurethane, polyamide, polyethyleneimine, amorphous polyester, hydrophilic-property polyester, ion macromolecule complex, alkyl titanate resin, those copolymers, or mixture is desirable.

[0035] As a technique of coating gas-permeability-proof component, anchor coat, hardening component and thermoplastic component, usual techniques such as the air knife method, the gravi-coating method, the reverse-rolling method, the bar coat method and the spray method, are applicable. Moreover, a xeransis after coating and an aging processing can be performed by usual technique.

[0036] The thickness of these gas-permeability-proof resin layer, anchor-coat layer,

hardening resin layer and thermoplastic resin layer is about 0.5 to 200 μm usually, 1 to 50 μm , 5 to 30 μm more preferably.

[0037] As a transparent conductive layer, well-known 1) metals such as gold, silver, copper, aluminum and palladium and these alloys and the monolayer of metals and the layered product, 2) tin oxide, indium oxide, indium oxide-tin (ITO), zinc oxide, compound semiconductors of copper iodide etc., and the monolayer of those mixture, the laminating, 3) the layered films that combined the above 1) and 2), can be used conventionally.

[0038] As the concrete technique of forming a transparent conductive layer, techniques, such as the spray method, the metal spraying method, the metal plating method, the vacuum deposition method, the ion-plating method, the sputtering method, the molecular-beam-epitaxy method (MBE), the CVD method and the plasma CVD method, will be raised.

[0039] The thickness of a transparent conductive layer is 8 nm to 700 nm usually, 10 nm to 300 nm preferably, 50 nm to 150 nm more preferably.

[0040] Moreover, in forming a nitride layer, an oxide layer, a transparent conductive layer or a transparent macromolecule layer on a transparent substrate, you may give performing corona discharge processing, plasma treatment, glow discharge processing, reverse sputter processing, surface split-face-ized processing, chemical treatment, etc. and a well-known under coat as pretreatment of a substrate. Moreover, the aforementioned anchor-coat agent can also be used here for an under coat.

[0041] Moreover, although the gas barrier low moisture permeable insulating transparent substrate for an electrode of this invention has insulation, this insulation means that surface electrical resistance is more than 10,000 Ω/\square . This insulation is attained by forming a nitride layer and an oxide layer by using nitride and oxide whose surface electrical resistance is more than 10,000 Ω/\square , or forming a nitride layer and an oxide layer for conductive nitride and conductive oxide in superfluous nitrogen and/or oxygen, or forming a nitride layer and an oxide layer from a metal by supplying superfluous nitrogen and/or superfluous oxygen. If necessary, at the time of forming a film, the surface electrical resistance of each class and/or the layered product may be measured, and you may adjust the amount of supply of nitrogen and/or oxygen so that surface electrical resistance may become more than 10,000 Ω/\square .

[0042] Here is denoted: the aforementioned transparent substrate (A); the aforementioned nitride (B); the aforementioned oxide (C); the transparent macromolecule layer (D); the anchor-coat agent (E); the hardening resin (F); the gas-permeability-proof resin (G); and the thermoplastic resin (H). A desirable example is as follows:

BCA, CBA, CBCA, BCBA, DBCA,

DCBA, DCBACB, CBDA, CBDAC, CBAD, CBADCB,
 CBACB, ACBDA,
 DCBCA, DCBCACBC, CBCDA, CBCDAC, CBCAD,
 CBCADCBC, CBCACBC, ACBCDA,
 DBCA, DBCABC, BCDA, BCDAC,
 BCAD, BCADBC, BCABC, ABCDA,
 DBCBA, DBCBACB, BCBDA, BCBDAC, BCBAD,
 ABCBDBCBA, FACBFGBCAF, FABCFCBBAF,
 BAHCBFGF, FACBFBCA, FAHCBFGFBCHAF,
 ABCBH, ABCFCBAH, ABCBGCBA, ACBCFCBCA,
 ACBEGEBCA, FABCF, FABCDF.

Transparent substrates for electrodes laminated in the above order are raised. Here, it is contained the cases that B is the multilayer field of a different kind of nitride and C is the multilayer field of a different kind of oxide. Naturally, in the cases of laminating in other orders, other instantiations can be also used as long as the layered product film equips with transparency, dampproofing, gas barrier nature and insulation.

[0043] This invention comprises:

a gas barrier nature substrate containing a transparent thin film laminated at least one layer of nitride and oxide respectively;

a film for moisture proof for EL elements and an electrode substrate for liquid crystal display elements containing a transparent macromolecule layer on at least one side of this gas barrier nature substrate, the outside of this transparent thin film, or between this transparent thin film and this transparent substrate; and

a dampproofing and gas barrier nature insulating transparent electrode film containing a transparent macromolecule layer at least on one side of the transparent conductivity film, which is formed by laminating such a transparent conductive layer and this transparent thin film on a transparent high polymer film base material suitably, outside of this transparent thin film, between this transparent thin film and a transparent substrate, or under a transparent conductive layer.

[0044] Hereafter, this invention will be explained by using an example in detail.

[0045]

[Examples]

Example 1

A layered product of silicon nitride (20 nm in thickness) / indium oxide (20 nm in thickness) / silicon nitride (20 nm in thickness) is formed on one side of polyether sulfone (hereinafter referred to as PES) film with the retardation value of 5 nm and a thickness of 50 μ m by the reactant DC magnetron sputter method. The surface electrical resistance of this layered product is more than 10,000 Ω/\square . Next, on

silicon nitride of the aforementioned layered product, heat-hardening silicone resin (30 μ m) is applied by the bar coat method, and then the PES film with a thickness of 100 μ m is laminated thereon and it is held at 150 °C for twenty minutes, to form a damp-proofing and gas barrier nature film. In measuring the oxygen transmittance of this film according to ASTM-D1434, it is 0.8 $\text{cc} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$. Furthermore, in measuring the oxygen permeability in 100 % of relative humidity according to ASTM-D3985, it is less than 0.9 $\text{cc} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$. Next, in measuring the moisture vapor transmission by ASTM-E96 (38 %C, 90 %RH), it is 0.2 $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$. A transparent electrode layer with 600 nm in thickness which consists of indium oxide · tin (ITO, In:Sn=9:1) is formed by the sputtering method on the transparent substrate of the aforementioned damp-proofing and gas barrier nature film as a transparent electrode. The surface electrical resistance is 200 Ω/\square , and the light transmission are 85 % (550 nm).

[0046]

Example 2

A layered product of silicon nitride (20 nm in thickness) / indium oxide (20 nm in thickness) / silicon nitride (20 nm in thickness) is formed on one side of PES film with the retardation value of 5 nm and a thickness of 100 μ m by the reactant DC magnetron sputter method. The surface electrical resistance of this layered product is more than 10,000 Ω/\square . Next, on silicon nitride of the aforementioned layered product, heat-hardening polyurethane is melted in the partially aromatic solvent of methyl ethyl ketone and cellosolve acetate (2:1) to laminate the heat-hardening polyurethane layer (10 nm in thickness) by the bar coat method, and polyvinyl alcohol is melted in water to laminate the polyvinyl alcohol layer (8 nm in thickness) by the bar coat method, serially. After melting heat-hardening silicone resin (20 μ m in thickness) in toluene and applying by the bar coat method, it is held at 120 °C for five minutes, and then the PES film with a thickness of 100 μ m is laminated thereon and it is held at 150 °C for twenty minutes, to form a damp-proofing and gas barrier nature film. In measuring the oxygen transmittance of this film according to ASTM-D1434, it is 0.5 $\text{cc} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$. Furthermore, in measuring the oxygen permeability in 100 % of relative humidity according to ASTM-D3985, it is less than 0.6 $\text{cc} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$. Next, in measuring the moisture vapor transmission by ASTM-E96 (38 %C, 90 %RH), it is 0.2 $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$. A transparent electrode layer with 1000 nm in thickness which consists of indium oxide · tin (ITO, In:Sn=8:2) is formed by the sputtering method on the transparent substrate of the aforementioned damp-proofing and gas barrier nature film as a transparent electrode. The surface electrical resistance is 60 Ω/\square , and the light transmission are 80 % (550 nm).

[0047]

Example 3

A layered product of indium oxide (20 nm in thickness) / silicon nitride (20 nm in thickness) / indium oxide (20 nm in thickness) is formed on one side of PES film with a thickness of 100 μm by the reactant DC magnetron spatter method. The surface electrical resistance of this layered product is more than 10,000 Ω/\square . Next, on indium oxide of the aforementioned layered product, heat-hardening silicone resin (30 μm in thickness) is melted in isopropyl alcohol to apply by the bar coat method and it is held at 100 $^{\circ}\text{C}$ for five minutes, and then the PES film with a thickness of 100 μm is laminated thereon by the dry-laminate method, and it is held at 140 $^{\circ}\text{C}$ for twenty minutes, to form a dampproofing and gas barrier nature film. In measuring the oxygen transmittance of this film according to ASTM-D1434, it is $0.9 \text{ cc} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$. Furthermore, in measuring the oxygen permeability in 100 % of relative humidity according to ASTM-D3985, it is less than $1.0 \text{ cc} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$. Next, in measuring the moisture vapor transmission by ASTM-E96 (38 $^{\circ}\text{C}$, 90 %RH), it is $0.3 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$. [0048]

Example 4

A layered product of silicon nitride (40 nm in thickness) / indium oxide (40 nm in thickness) is formed on one side of polyarylate film with a thickness of 100 μm by the reactant DC magnetron spatter method. Next, on indium oxide of the aforementioned layered product, ethylene-vinyl acetate copolymer (15 μm in thickness) is laminated to apply heat-hardening silicone resin (30 μm in thickness) by the bar coat method and the polyarylate film with a thickness of 100 μm is laminated thereon, and then it is held at 150 $^{\circ}\text{C}$ for twenty minutes, to form a dampproofing and gas barrier nature film. In measuring the oxygen transmittance of this film according to ASTM-D1434, it is $0.5 \text{ cc} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$. Furthermore, in measuring the oxygen permeability in 100 % of relative humidity according to ASTM-D3985, it is less than $0.5 \text{ cc} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$. Next, in measuring the moisture vapor transmission by ASTM-E96 (38 $^{\circ}\text{C}$, 90 %RH), it is $0.2 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$.

[0049]

Example 5

A layered product of silicon nitride (40 nm in thickness) / indium oxide (40 nm in thickness) is formed on one side of PES film with a thickness of 100 μm by the reactant DC magnetron spatter method. The surface electrical resistance of this layered product is more than 10,000 Ω/\square . Next, on indium oxide of the aforementioned layered product, heat-hardening silicone resin (30 μm in thickness) is melted in isopropyl alcohol to apply by the bar coat method and it is held at 100 $^{\circ}\text{C}$ for five minutes, and then the indium oxide side of the film with the same constrictor as the aforementioned layered product film is doubled with this silicone side and it is held at

150 °C for twenty minutes, to form a layered product of PES / silicon nitride / indium oxide / silicone / indium oxide / silicon nitride / PES and to form a damp-proofing and gas barrier nature film. In measuring the oxygen transmittance of this film according to ASTM-D1434, it is $0.6 \text{ cc} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$. Furthermore, in measuring the oxygen permeability in 100 % of relative humidity according to ASTM-D3985, it is less than $0.6 \text{ cc} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$. Next, in measuring the moisture vapor transmission by ASTM-E96 (38 %C, 90 %RH), it is $0.1 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$.

[0050]

Example 6

A layered product of indium oxide (10 nm in thickness) / silicon nitride (10 nm in thickness) / indium oxide (10 nm in thickness) is formed on one side of a polycarbonate film (PC) with a thickness of $100 \mu\text{m}$ by the reactant DC magnetron sputter method. The surface electrical resistance of this layered product is more than $10,000 \Omega / \square$. Next, on indium oxide of the aforementioned layered product, heat-hardening silicone resin ($30 \mu\text{m}$ in thickness) is melted in isopropyl alcohol to apply by the bar coat method and it is held at 100 °C for five minutes, and then the indium oxide side of the film with the same constrictor as the aforementioned layered product film is doubled with this silicone side and it is held at 140 °C for fifty minutes, to form a layered product of PC / indium oxide / silicon nitride / indium oxide / silicone resin / indium oxide / silicon nitride / indium oxide / PC and to form a damp-proofing and gas barrier nature film. In measuring the oxygen transmittance of this film according to ASTM-D1434, it is $0.5 \text{ cc} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$. Furthermore, in measuring the oxygen permeability in 100 % of relative humidity according to ASTM-D3985, it is less than $0.5 \text{ cc} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$. Next, in measuring the moisture vapor transmission by ASTM-E96 (38 %C, 90 %RH), it is $0.1 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$.

[0051]

Example 7

After laminating thermoplastic resin comprising polyester on the one side of the damp-proofing and gas barrier nature film formed in Example 5 as a heat-sealing layer by extrusion coating to prepare a heat-sealing layer ($50 \mu\text{m}$ in thickness), the two sheets are piled up so as to make the heat-sealing layers put each other inside, the electroluminescence field is inserted therebetween, and it is pasted up at 110 °C by a hot press to obtain an electroluminescence device. To these twenty pieces, the voltage of 400 Hz and 100 V is impressed to the cash-drawer electrode of each element, respectively, and the shunt test is performed. There is no poor shunt. Moreover, the remarkable fall of brightness do not occur after 100 hours at 60 °C and 90 %RH.

[0052]

Example 8

On one side of PES with the retardation value of 5.0 nm and a thickness of 100 μm , in (a) the condensates with 70 deadweight % of adipic acid in 3 mols and trimethylol propane in 4.2 mols, and 30 deadweight % of ethyl acetate; and (b) the additional products with 75 deadweight % of tolylene diisocyanate in 3 mols and trimethylol propane, and 25 deadweight % of ethyl acetate, urethane resin which consists of the mixture of (a) 100 deadweight section and (b) 40 deadweight section is melted in methyl ethyl ketone (MEK) to apply by the bar coat method, and it is held at 150 °C for twenty five minutes after drying at 85 °C for five minutes to make it harden, and an under-coat layer with a thickness of 8 μm is prepared. Similarly, poly-vinyl alcoholic resin is melted in water to apply by the bar coat method and dry, and a poly-vinyl alcoholic layer with a thickness of 10 μm is prepared. Next, a gas barrier film is obtained by laminating of silicon nitride (30 nm in thickness), silicon oxide (30 nm in thickness) and acid silicon nitride (30 nm in thickness) serially by the reactant RF ion-plating method on a poly-vinyl alcoholic layer. The surface electrical resistance of each class and this layered product is more than 10,000 Ω/\square . In measuring the oxygen transmittance of this film according to ASTM-D1434, it is 0.5 $\text{cc} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$. Furthermore, in measuring the oxygen permeability in 100 % of relative humidity according to ASTM-D3985, it is less than 0.5 $\text{cc} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$. Next, in measuring the moisture vapor transmission by ASTM-E96 (38 %C, 90 %RH), it is 0.1 $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$. A transparent electrode layer with 600 nm in thickness which consists of indium oxide · tin (ITO, In:Sn=9:1) is formed by the sputtering method on the transparent substrate of the aforementioned dampproofing and gas barrier nature film as a transparent electrode. The surface electrical resistance is 200 Ω/\square , and the light transmission are 85 % (550 nm).

[0053]

Example 9

On one side of PES film with a thickness of 100 μm , a silicon nitride layer and an indium oxide layer are formed by the reactant DC magnetron sputter method, and a layered product of PET / silicon nitride (20 nm in thickness) / silicon oxide (20 nm in thickness) / indium oxide (20 nm in thickness) is formed by the reduced pressure plasma-chemistry gaseous-phase vacuum deposition (CVD) using tetramethyl disiloxane. The surface electrical resistance of this layered product is more than 10,000 Ω/\square . Next, on indium oxide of the aforementioned layered product, heat-hardening silicone resin (30 μm in thickness) is melted in toluene to apply by the bar coat method and it is held at 120 °C for ten minutes, and further it is held at 140 °C for forty minutes to harden the heat-hardening silicone resin, and to form a dampproofing and gas barrier nature film. In measuring the oxygen transmittance of this film according to ASTM-D1434, it is 0.9 $\text{cc} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$. Furthermore, in

measuring the oxygen permeability in 100 % of relative humidity according to ASTM-D3985, it is less than $1.0 \text{ cc} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$. Next, in measuring the moisture vapor transmission by ASTM-E96 (38 %C, 90 %RH), it is $0.3 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$.

[0054]

Comparative example 1

Regarding PET, PES and the polyarylate (PAR) with $100 \mu\text{m}$, the following results are obtained from measuring the oxygen permeability in 100% of relative humidity according to ASTM-D3985 and the moisture vapor transmission according to ASTM-E96 (38 %C, 90 %RH).

[0055]

[Table 1]

	The light transmission %	The moisture vapor transmission $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$	The oxygen permeability $\text{cc} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$
PET	86.3	7	11
PAR	88.1	50	30
PES	88	100	380

[0056]

Comparative example 2

A layered product of indium oxide (60 nm in thickness) is formed on one side of PES film with a thickness of $100 \mu\text{m}$ by the reactant DC magnetron spatter method. The surface electrical resistance of this layer is more than $10,000 \Omega/\square$. Next, on indium oxide of the aforementioned layered product, heat-hardening silicone resin ($30 \mu\text{m}$ in thickness) is melted in isopropyl alcohol to apply by the bar coat method and it is held at 100°C for five minutes, a PES film with a thickness of $100 \mu\text{m}$ is laminated thereon and then it is held at 150°C for twenty minutes, to form a layered product. In measuring the oxygen transmittance of this film according to ASTM-D1434, it is $20.2 \text{ cc} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$. Furthermore, in measuring the oxygen permeability in 100 % of relative humidity according to ASTM-D3985, it is less than $30 \text{ cc} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$. Next, in measuring the moisture vapor transmission by ASTM-E96 (38 %C, 90 %RH), it is $8 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$.

[0057]

Comparative example 3

A polyvinyl alcohol layer (8 nm in thickness) is formed on one side of PES film with a thickness of $100 \mu\text{m}$, and heat-hardening silicone resin ($30 \mu\text{m}$ in thickness) is melted in isopropyl alcohol to apply by the bar coat method and it is held at 100°C for five minutes, a PES film with a thickness of $100 \mu\text{m}$ is laminated thereon and then it is held at 150°C for thirty minutes, to form a layered product. In measuring the oxygen transmittance of this film according to ASTM-D1434, it is 0.6

$\text{cc} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$. Furthermore, in measuring the oxygen permeability in 100 % of relative humidity according to ASTM-D3985, it is less than $15 \text{ cc} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$. Next, in measuring the moisture vapor transmission by ASTM-E96 (38 %C, 90 %RH), it is $20 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$.

[0058]

Comparative example 4

A layered product of indium oxide (30 nm in thickness) is formed on one side of PES film with a thickness of 100 nm by the reactant DC magnetron spatter method. The surface electrical resistance of this layer is more than $10,000 \Omega/\square$. Next, on indium oxide of the aforementioned layered product, heat-hardening silicone resin (30 μm in thickness) is melted in isopropyl alcohol to apply by the bar coat method and it is held at 100°C for five minutes, and then the indium oxide side of the film with the same constrictor as the aforementioned layered product film is doubled with this silicone side and it is held at 120°C for fifty minutes, to form a layered product of PC / indium oxide / silicone / indium oxide / PES and to form a damp-proofing and gas barrier nature film. In measuring the oxygen transmittance of this film according to ASTM-D1434, it is $14 \text{ cc} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$. Furthermore, in measuring the oxygen permeability in 100 % of relative humidity according to ASTM-D3985, it is less than $15 \text{ cc} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$. Next, in measuring the moisture vapor transmission by ASTM-E96 (38 %C, 90 %RH), it is $5 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$.

[0059]

Comparative example 5

A layered product of indium oxide (80 nm in thickness) is formed on one side of PES film with a thickness of 100 nm by the reactant DC magnetron spatter method. The surface electrical resistance of this layer is more than $10,000 \Omega/\square$. Further, after laminating thermoplastic resin comprising polyester on the indium oxide as a heat-sealing layer by extrusion coating to prepare a heat-sealing layer (50 μm in thickness), the two sheets are piled up so as to make the heat-sealing layers put each other inside, the electroluminescence field is inserted therebetween, and it is pasted up at 110°C by a hot press to obtain an electroluminescence device. To these twenty pieces, the voltage of 400 Hz and 100 V is impressed to the cash-drawer electrode of each element, respectively, and the shunt test is performed. Among twenty pieces, eleven pieces do not emit light by the shunt, or brightness falls remarkably. Moreover, the remarkable fall of brightness do not occur after 100 hours at 60°C and 90 %Rh.

[0060]

[Effect of the Invention] Clearly from the above examples, it turns out that the substrate of this invention has the gas barrier nature, which is excellent in damp-proofing and is extremely excellent in the broad humidity requirement. Therefore, according to this